کنترل اندازه‌ی ذرات و غلظت سیلیکای کلوئیدی سنتز شده با استفاده از آب شیشه به روش جانشینی کاتیونی*

نرمین منتخب[(۱)]　حسین عربی[(۲)]　محمدرضا ابوطالبی[(۳)]　مهدی علیزاده[(٤)]　صدیقه صادق حسنی[(۵)]

چکیده

در این تحقیق، سُل سیلیکای کلوئیدی به‌روش جانشینی کاتیونی و با استفاده از رزین کاتیونی آمبرلیت از محلول بازی سیلیکات سدیم (آب شیشه) تهیه شد. غلظت سُل سیلیکای نهایی با ثابت در نظر گرفتن دما و نرخ تیتراسیون اسید و با تغییر مقدار pH غلظت اسید سیلیسیک و محلول بازی اولیّه، تغییر کرد. توزیع اندازه‌ی ذرات و پتانسیل زتا برای سُل‌های کلوئیدی با استفاده از آزمون طیف‌سنجی نوری دینامیکی (DLS) تعیین شد. نمونه‌های سنتز شده تحت آزمون‌های طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)، پراش پرتوی X (XRD)، تعیین سطح ویژه و تخلخل سنجی(ASAP) قرار گرفتند و ریزساختار آن‌ها با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. نتایج این تحقیق نشان دادند که اندازه‌ی ذرات و پایداری سُل‌های سیلیکای کلوئیدی متأثر از عواملی نظیر دما، نرخ تیتراسیون اسید، pH، غلظت اسید سیلیسیک و محلول بازی اولیّه است. اندازه‌ی بهینه‌ی ذرات سیلیکای سنتز شده در این تحقیق برابر با ۲٦ نانومتر و سطح ویژه‌ی ذرات برابر با $۱٦۰\ m^2/g$ برای نمونه‌ی بهینه تعیین شد.

واژه‌های کلیدی سیلیکای کلوئیدی، جانشینی کاتیونی رزین، سیلیکات سدیم (آب شیشه)، اسید سیلیسیک

Control of Particle Size and Concentration of Colloidal Silica Formed via Cation Exchange Resin by Water Glass Solution

N. Montakhab　H. Arabi　M. Reza. Aboutalebi　M. Alizadeh　S.Sadegh Hassani

Abstract

This study is focused on the formation of colloidal silica by Amberlite cation exchange resin via alkaline water glass solution (Na_2SiO_3). Concentration of the colloidal silica and pH value of the solution was controlled by using different amounts of alkaline sodium silicate solution and silicic acid concentrations in constant temperature and titration rate of silisic acid. The colloidal silica formed at these conditions was characterized by Dynamic Light Scattering (DLS), Particle size Analysis, Zeta Potential Analyzer, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Powder Diffraction (XRD) and Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzing (ASAP). The results showed that the average particle size of colloids and their stability were also influenced by above-mentioned parameters including temperature, titration rate of silicic acid, pH value, silicic acid concentration and alkaline sodium silicate solution concentration. Results also showed an average particle size of 26 nm and a fairly large BET surface area of about 160 m^2/g for these colloidal dispersions.

Key Words Colloidal Silica, Cation Exchange Resin, Sodium Silicate (water glass), Silisic Acid.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۱/۲۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۱/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) نویسنده‌ی مسوول: استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(٤) دانشیار پژوهشکده فنّاوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

(۵) دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد پژوهشکده نانو، پژوهشگاه صنعت نفت ایران

مقدمه

دی اکسید سیلیسیم (SiO_2) یکی از اجزای اصلی پوسته‌ی زمین است. این اکسید به همراه ترکیبی از اکسیدهای منیزیم، آلومینیم، کلسیم و آهن، کانی‌های سیلیکاتی خاک را تشکیل می‌دهد. به تمامی ترکیبات سیلیسیمی در شکل‌های بلورین، بی‌شکل، حل شده و یا به‌شکل ترکیب شیمیایی شامل اتم‌های سیلیسیم احاطه شده با چهار و یا شش اتم اکسیژن، سیلیکا اطلاق می‌شود. تمامی شکل‌های سیلیکا از پیوند Si-O شده‌اند و پایدارترین شکل پیوند از نوع Si-X می‌باشد. طول پیوند Si-O حدود ۰/۱۶۲ نانومتر است که از مجموع شعاع‌های کووالانت اتم‌های سیلیسیم و اکسیژن (۰/۱۹۱ نانومتر) کوچک‌تر است. فرایند تشکیل سیلیکای کلوئیدی از قرن نوزدهم مورد توجه بسیاری بوده است. سیلیکای کلوئیدی در ساخت کاغذ و مدل در صنایع ریخته‌گری استفاده می‌شود و اخیراً، در صنایع مدرن مانند چسب در رنگ‌های غیرآلی، استحکام‌دهنده در پوشش‌های سخت و به‌خصوص، به‌عنوان ذرات ساینده در دوغاب پولیش شیمیایی- مکانیکی به‌کار گرفته شده‌است. سیلیکای کلوئیدی در تعدادی از دوغاب‌های پولیش شیمیایی- مکانیکی تجاری به‌عنوان ماده‌ی اولیّه استفاده می‌شود. برای کاربرد سیلیکا در دوغاب پولیش شیمیایی- مکانیکی به خلوص بالا و اندازه ذرات درشت نیاز است [1,2].

کلوئید سوسپانسیونی است که در آن فاز جامد با ذرات کوچک (تقریباً ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) در یک فاز یا محیط مایع دیگر پراکنده شده است، به‌گونه‌ای که تأثیر نیروهای گرانشی در آن قابل چشم‌پوشی است. در یک کلوئید، نیروهای کوتاه بُرد مانند واندروالس و بارهای سطحی، بر سایر نیروها غلبه دارند. در این حالت، اینرسی فاز پراکنده به‌اندازه‌ی کافی کوچک است و دارای حرکت براونی یا برخورد تصادفی ذرات و مایع است. سُل سوسپانسیون کلوئیدی ذرات جامد در یک مایع است. به‌عنوان مثال، اِروسُل سوسپانسیونی کلوئیدی است از ذرات جامد در یک گاز (ممکن است سوسپانسیون شامل ذرات مایع باشد که "مه" و یا شامل ذرات جامد باشد که "دود" نامیده می‌شود) و امولسیون سوسپانسیونی است از قطره‌های مایع یا جامد در مایعی دیگر. تمام این کلوئیدها برای تولید پلی‌مرها یا ذراتی که از آن‌ها می‌توان مواد سرامیکی درست کرد، استفاده می‌شوند [3,4].

روش استوبر یکی از متعارف‌ترین روش‌های سنتز نانوسیلیکا است [5]. در این روش، از تترااِسترها و آمونیا به‌عنوان مواد خامی که در محلول الکل واکنش می‌دهند، برای سنتز سیلیکای مزوپور استفاده می‌شود. چِن و همکاران، [6]، نیز روش جدیدی را برای تشکیل دانه‌های سیلیکای تک‌اندازه با استفاده از $Si(OH)_4$ و هیدرولیز تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به‌عنوان ماده‌ی خام استفاده کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که ذرات جدید در شرایط خاصی تشکیل می‌شوند که شامل رشد ذرات سیلیکا با کنترل نفوذ گونه‌های متراکم دارای بار الکتریکی در برابر دفع الکترواستاتیکی بر روی سطح ذرات سیلیکا است. کونن و کروایف، [7]، نیز از فرایند استوبر استفاده کرده‌اند، ولی در کار خود از لودوکس (Lodux) تجاری به‌عنوان منبع اولیّه برای سنتز و رشد ذرات سیلیکای کلوئیدی استفاده کرده‌اند. یوشیدا و همکاران، [8]، نیز روش‌های مختلفی شامل پراکنده‌سازی (Peptizing)، خنثی‌سازی اسیدی و روش تبادل یونی را برای تهیه‌ی سیلیکای کلوئیدی پیشنهاد کرده‌اند.

افزون بر روش‌های فوق‌الذکر و چند روش جدید سنتز، [9]، که در آن‌ها از منابع آلی به‌عنوان منبع اولیّه‌ی سیلیس در فرایند سنتز استفاده می‌شود، روش‌های دیگری هم برای سنتز سیلیکای کلوئیدی به‌کار گرفته شده‌اند. در این روش‌ها، از منبع ارزان قیمت سیلیکات سدیم (آب شیشه) برای سنتز استفاده شده است [10]. در این تحقیق نیز از روشی مقرون به

صرفه برای سنتز نانوذرات سیلیکای کلوئیدی کروی با استفاده از منبع اولیه آب شیشه استفاده شده است. برتری این تحقیق در مقایسه با تحقیقات دیگر، دست‌یابی به ترکیب کلوئیدی با غلظتی بالاتر از ذرات سیلیکا و حد پایداری مناسب‌تری است. تأثیر غلظت محلول بازی و اسید سیلیسیک تهیه شده به‌روش جانشینی کاتیونی در حجم ثابتی از اسید مصرفی و نرخ ثابت افزودن اسید سیلیسیک به محلول بازی بر اندازه‌ی ذرات و پایداری سُل کلوئیدی، از جمله مواردی هستند که در این تحقیق به آن‌ها پرداخته شده است. افزون بر این، تأثیرات غلظت اسید سیلیسیک و محلول بازی، pH و دمای فرایند بر غلظت نمونه‌های کلوئیدی با استفاده از آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی بررسی شدند.

روش آزمایش

برای تهیه‌ی اسید سیلیسیک به‌منظور سنتز سیلیکای کلوئیدی، از خاصیت جانشینی کاتیونی رزین استفاده شد. برای این‌منظور، ستون شیشه‌ای استوانه‌ای شکلی به‌قطر دهانه‌ی ۸ سانتی‌متر و ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر طرّاحی شد. سپس، حجم مشخصی از دانه‌های کروی شکل رزین کاتیونی آمبرلیت (Amberlite IR-120) به‌قطر تقریبی ۱ تا ۲ میلی‌متر، به‌مدّت یک شبانه روز در آب مقطرِ دوبار تقطیر شده (DI) قرار داده شد. هدف از انجام این عملیات، رساندن دانه‌های رزین به حداکثر حجم انبساطی خود بود تا هنگام قرار گرفتن درون ظرف شیشه‌ای استوانه‌ای شکل و افزودن آب به آن، حجم رزین اضافه نشده و موجب انفجار ظرف نگه‌دارنده‌ی شیشه‌ای نشود. پس از آن، دانه‌های منبسط شده‌ی رزین تا ارتفاع ۲۵ سانتی‌متری در ستون تعبیه شده ریخته شد و تا حدود ۳ سانتی‌متر بالای رزین، به‌آرامی آب مقطرِ دوبار تقطیر شده اضافه شد. ستون شیشه‌ای با استفاده از ۲۰۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریدریک (HCl) یک مولار شسته شد. سپس، از سیلیکات سدیم (معروف به آب شیشه) خریداری شده از شرکت مِرک (Art) نوع No:1.05621.2500 با ترکیب ٪Wt۲۸/۵–۲۵/۵ SiO_2 و ٪Wt۸/۵–۷/۵ Na_2O و چگالی ۱/۳۹۶–۱/۲۹۶ g/cm^3 در دمای ۲۰ °C به‌منظور تهیه‌ی اسید سیلیسیک استفاده شد. ۳۷/۵ گرم از این سیلیکات سدیم به ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و خوب به‌هم زده شد. سپس، محلول به‌دست آمده درون ستون شیشه‌ای حاوی رزین کاتیونیِ شستشو داده شده با اسید و خنثی شده با آب مقطر، ریخته شد. پس از یک ساعت ماندن درون ستون، شیر آن به‌آرامی باز شد و محلول خروجی اسیدی با pH حدود ٤–۳/۵، جمع‌آوری شد. جمع‌آوری محلول تا جایی ادامه پیدا کرد تا pH محلول درون ستون دوباره به حدود ٤ برسد. بعد از جمع‌آوری محلول، ستون شیشه‌ای حاوی رزین کاتیونی چندین بار با آب شستشو داده شد تا برای استفاده‌ی مجدد آماده شود. محلول اسیدی حاصل، اسید سیلیسیک (H_2SiO_3) بود. رزین با توجه به ساختار و سَرهای آزاد یونی خود، در این‌حالت به‌عنوان عامل مؤثر در تبادلات یونی و جای‌گرینی یون Na^+ و H^+ عمل می‌کند.

واکنش‌های مربوط به تشکیل اسید سیلیسیک به‌شکل زیر هستند:

$$2HCl \rightarrow Cl_2 + 2H^+ \quad (1)$$

$$Na_2SiO_3 + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3 + 2Na^+ \quad (2)$$

با تغییر درصد وزنی سیلیکات سدیم، اسید سیلیسیک با درصدهای سیلیکای متفاوت تهیه شد. لازم به اشاره است که کنترل غلظت سیلیکات سدیم برای جلوگیری از ژل شدن رزین درون ستون و تهیه‌ی اسید سیلیسیک با درصد SiO_2 مناسب و مطلوب، اهمیّت بسیاری دارد (در محدوده‌ی بین ۱ تا ۲ درصد به‌گونه‌ای که آن‌قدر کم نباشد که در مرحله‌ی بعدی قادر به انجام واکنش با سیلیکات سدیم نباشد، و آن‌قدر

زیاد نباشد که باعث ژل شدن ستون رزین شود). بعد از تهیه‌ی اسید سیلیسیک، حدود ۲۰۰ سانتی‌متر مکعب از آن با غلظت‌های متفاوت در قیف جداکننده شیشه‌ای ریخته شد. سپس، در یک ظرف پلی‌مری استوانه‌ای شکل به‌قطر تقریبی ۵ سانتی‌متر و ارتفاع حدود ۱۰ سانتی‌متر، محلول آب شیشه‌ی ۱، ۲ و ۳ درصد در ۳۰ سانتی‌متر مکعب آب (یعنی ۱/۳، ۲/٦ و ۳/۹ گرم آب شیشه در ۳۰ سانتی‌متر مکعب آب) تهیه شد. در ادامه، مجموعه‌ی متشکل از گرم‌کن و هم‌زن، پایه‌ی آهنی و گیره‌های نگه‌دارنده، دماسنج و ظرف پیرِکس حاوی روغن سیلیسیم برای انتقال سریع حرارت با قابلیّت تحمل دماهای بالاتر از °C ۱۰۰ بدون تبخیر شدن، ساخته شد. بعد از رسیدن دمای محلول آب شیشه درون ظرف پلی‌مری به حدود °C ۹۰-۸۰، اسید سیلیسیک داخل قیف جداکننده به‌شکل قطره‌چکانی و به‌آرامی با نرخ کنترل شده‌ی ml/min ۰/۸۵، به محلول آب شیشه اضافه شد. با افزودن هر قطره از اسید، مدّت زمان کافی برای تشکیل ذرات ریزِ کلوئیدی درون محلول آب شیشه داده شد، ولی حجم محلول به‌میزان ۳۰ سانتی‌متر مکعب ثابت نگه‌داشته شد. به عبارت دیگر، نرخ افزودن اسید می‌باید با نرخ تبخیر از محلول برابر می‌بود تا حجم محلول در ۳۰ سانتی‌متر مکعب ثابت باقی بماند. با ادامه‌ی افزودن به‌این شکل، تشکیل ذرات کلوئیدی درون محلول به‌تدریج مشهودتر شد، به‌طوری که رنگ محلول به‌تدریج به سفیدی گرایید. باید توجه داشت که کنترل لحظه‌ای pH با کاغذ تُرنِسُل حین عملیات الزامی است، چرا که با افت pH از مقدار ۱۱ و معادل آن، رسیدن pH محلول اولیه‌ی سیلیکات سدیم به ۸-۷، امکان ژل شدن محلول کلوئیدی وجود دارد. بنابراین، pH محلول نباید از ۹ کمتر شود و به همین دلیل، pH محلول در محدوده‌ی ۱۱/۵-۹/۵ کنترل شد.

واکنش‌های مربوط به تشکیل سُل کلوئیدی SiO_2 به قرار زیرند:

$$2H_2SiO_3 \rightarrow H_4SiO_4 + SiO_2 \quad (۳)$$

$$H_4SiO_4 + NaOH \rightarrow NaH_3SiO_4 + H_2O \quad (٤)$$

$$NaH_3SiO_4 + Na_2SiO_3 \rightarrow 3NaOH + 2SiO_2 \quad (۵)$$

$$\text{Total: } Na_2SiO_3+2H_2SiO_3 \rightarrow 3SiO_2+2NaOH+H_2O \quad (٦)$$

این عملیات برای چهارده سُل مختلف با تغییر در غلظت اسید و باز (محلول آب شیشه)، دمای واکنش و سرعت تیتراسیون اسید، مطابق با جدول (۱)، تکرار شد.

جدول ۱ کد نمونه‌های سُل تهیه شده با غلظت‌های مختلف از اسید و محلول قلیایی آب شیشه.

کد نمونه	غلظت اسید سیلیسیک (Wt.% SiO$_2$)	غلظت باز (آب شیشه) (Wt.% SiO$_2$)	دمای واکنش (°C)	نرخ افزایش اسید (ml/min)	حجم اسید تیتر شده (ml)
S_1	۷	۱	۸٦	۰/۸۵	۲۰۰
S_2	۷	۲	۸٦	۰/۸۲	۲۰۰
S_3	۷	۳	۸٦	۰/۸۳	۲۰۰
S_4	٤	۳	۸٦	۰/۸۳	۲۰۰
S_5	٤	۲	۸٦	۰/۸۲	۲۰۰
S_6	٤	۱	۸٦	۰/۸۳	۲۰۰
S_7	٤	۲	۷۵	۰/٦۰	۲۰۰
S_8	۲/۵	۳	۹٤	۰/۱۰	۲۰۰
S_9	۷	۳	۸٦	۰/٤۰	۲۰۰
S_{10}	۷	۳	۸٦	۰/٦۰	۲۰۰
S_{11}	۷	۳	۸٦	۰/٦۰	۲۵۰
S_{12}	۷	۳	۸٤	۰/٦۰	۳۰۰
S_{13}	۸	۲	۷۵	۰/۷۵	۲۰۰
S_{14}	۱۰	۱	۸٦	۰/٦۰	۱۰۰

غلظت SiO_2 و pH نمونه‌های کلوئیدی، به‌ترتیب با استفاده از روش گراوی‌متری و pH سنج

مدل BLD 8252 اندازه‌گیری شد. از روش طیف‌سنجی نوری دینامیکی بـا اسـتفاده از دسـتگاه مـدل Malvern Zeta Sizer, Nano ZS ZEN 6 3600 برای اندازه‌گیری پتانسیل زِتا و اندازه‌ی ذرات سیلیکای کلوئیدی استفاده شد. از میکروسکپ الکترنی روبشی (SEM) با اسـتفاده از دسـتگاه Philips, XL30، بـرای بررسـی‌هـای ریـز ساختاری و شکل ذرات در این نمونه‌ها اسـتفاده شـد. در نهایت، اندازه و شکل حفره‌ها و سطح ویژه‌ی ذرات در نمونه‌ی بهینه‌ی نهایی، بـا اسـتفاده از آزمـون تعیـین سطح ویژه و تخلخل سنجی و منحنـی هـای همـدمای جذب نیتروژن در دمای ۷۷ K بـا اسـتفاده از دسـتگاه تخلخل سنج مدل ASAP 2010M، اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

مرحله‌ی اوّل از تشکیل اسید سیلیسیک، مربـوط به الکترودیالیز (electrodialysis) یا مرحله‌ای است که به برخورد سیلیکات‌های ترکیـب سـیلیکات سـدیم بـا یون‌های هیدروژن از رزین کاتیونی با قابلیّت جانشـینی یـونی مربـوط مـی‌شـود. اسـید سیلیسـیک اولیّـه در فرایندهای چند مرحله‌ای پلی‌مری و مُنومری از محلول سیلیکات سدیم تهیـه شـد. خنثـی کـردن متاسـیلیکات سدیم مطابق با واکنش ۷ انجام گرفت و به‌این ترتیـب، واحد مُنومری H_2SiO_3 ایجاد شد.

$$Na_2SiO_3 + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3 + 2Na^+ \quad (۷)$$

درجـه‌ای کـه در آن مُنـومر در محلـول شـکل می‌گیرد، تابع pH و رقّت محلول اسـت، امّا مرحلـه‌ی دومّ که مربوط به واکنش‌های پلی‌مری است، شـامل دو واکنش زیر است که در دو جمله‌ی گروه‌های عـاملی و واکنش بین آن‌ها در طول واکنش خلاصه می‌شود.

$$2SiOH \rightarrow SiOSi + H_2O \quad (۸)$$

$$SiOH + SiO^- \rightarrow SiOSi + OH^- \quad (۹)$$

تعدادی از محققان، از جملـه لانـچ و همکـاران، [11]، معتقدند که فرایند پلی‌مر شـدن تـا جـایی ادامـه می‌یابد که غلظت سیلیکای مُنومر یا اسید سیلیسیک بـه غلظت سیلیکای بی‌شکل برسد. نتایج حاصـل از تولیـد اسید سیلیسیک به‌روش جانشینی کاتیونی رزیـن نشـان داد که بیش‌تـرین غلظـت SiO_2 در محلـول سـیلیکات سدیم برای عبور از رزین کاتیونی در محدوده‌ی ۷ تا ۸ درصد وزنی قرار دارد. غلظت‌هـای بـالاتر از ۸ درصـد وزنی موجب ژل شدن و پر شدن فضاهای خالی میـان ذرات رزین و جلـوگیری از عمـل‌کـرد صـحیح رزیـن می‌شود.

در مرحلـه‌ی بعـد و زمـانی کـه محلـول قلیـایی سیلیکات سدیم در نقطه‌ی تیتراسیون اسـید سیلیسـیک در محلول خنثی میشـود، جوانـه‌ی سـیلیکا در محلـول شکل می‌گیرد [11]. در توضیح سازوکار تشـکیل ذرات کلوئیدی باید گفت که ذرات پراکنده شـده در محلـول با یون‌هایی بـا بـار مخـالف احاطـه شـده و یـک لایـه تشکیل می‌دهند. این لایه، لایه‌ی ثابـت (stern) نامیـده می‌شود. بیرون از این لایهی ثابت، ترکیب‌های مختلفـی از یون‌های با دوقطبی‌های مخالف به‌وجود می‌آیند کـه یک ناحیه‌ی ابر شکلی را به‌وجود می‌آورند. این ناحیه، لایه‌ی نفـوذی دوتـایی (double diffuse layer) نامیـده می‌شود و کل منطقه از نقطه نظر بـار الکتریکـی خنثـی است [11]. بنابراین، می‌توان تشکیل ذرات کلوئیـدی را با فرایندهایی نظیر نفوذ، جریان متلاطم و نیروی ثقل بر روی سطح ذرات توجیه کرد. تشکیل سُل کلوئیـدی بـا حد پایداری بالا، بیش‌تر در این مرحله از تحقیق مـورد نظر بوده اسـت. دمـا و pH نقـش بسـیار مهمـی را در تشکیل ذرات سیلیکای کلوئیدی ایفـا مـی‌کننـد. نتـایج تحقیـق کریمـی و همکـاران، [12]، نشـان داده‌انـد کـه سوسپانسیون‌های کلوئیدی با تنظیم pH در محـدوده‌ی ۹–۱۲/۵ و ثابت نگه‌داشتن دما در محدوده‌ی ۵۰–۱۵۰ °C، پایدار می‌شوند. بهترین محـدوده پایـداری دمـایی

بین $60\ °C$ و $95\ °C$ قـرار دارد کـه در آن، غلظـت بـا کنترل نرخ تبخیر کنترل می‌شود. زمانی که pH به زیر ۹ می‌رسد، پلی‌مر شدن برای تشکیل دانـه‌ی اولیّـه اتفـاق نمی‌افتد و زمانی که pH به بالاتر از ۱۲/۵ رسـید، دانـه در سُل اولیّه حل می‌شود و امکان ایجاد دانـه‌ی نهـایی فراهم نمی‌شود. افزون بر این، اگر دمای واکنش به زیـر $50\ °C$ برسد، سُل سیلیکای یکنواختی حاصل نمی‌شود و زمانی که دما به بالاتر از $150\ °C$ برسد، توزیـع قطـر ذرات در محلول ناهمگن می‌شود [13].

نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی اتمی (AAS) در مورد نمونه‌های کلوئیدی و اسید سیلیسیک‌های تهیه شده از محلولهای سیلیکاتی حاوی ٤ و ۷ درصد وزنی SiO_2 که برای سنتز نمونه‌های کلوئیدی بـه‌کـار گرفتـه شده‌اند، در جدول (۲) خلاصه شده‌اند.

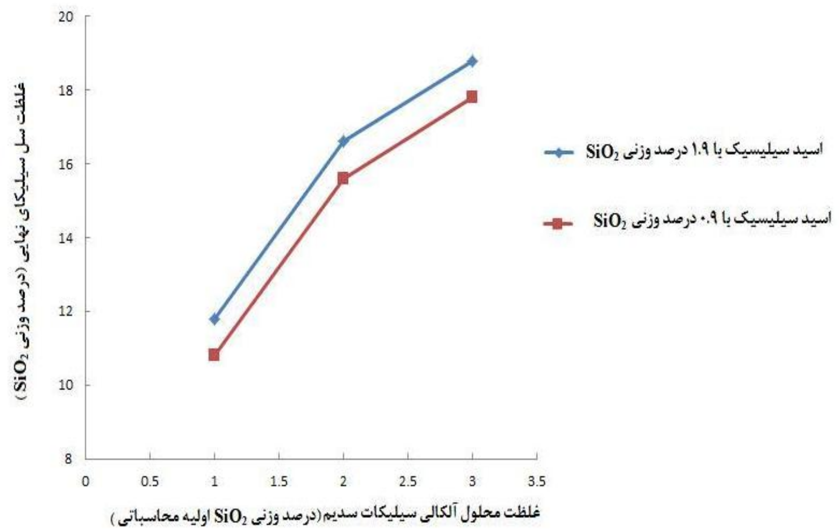
جدول ۲ غلظت نمونه های اسید سیلیسیک و نمونه های کلوئیدی بر اساس درصد وزنی SiO_2 و Si

کد نمونه	غلظت سُل کلوئید ($Wt.\%SiO_2$)	غلظت سُل کلوئید (Wt.%Si)	کد نمونه	غلظت سُل کلوئید ($Wt.\%SiO_2$)	غلظت سُل کلوئید (Wt.%Si)
S_1	۱۱/۸	٥/٦۱	S_8	۱٤/۷٥	٦/۹۰
S_2	۱٦/٦	۷/۹۰	S_9	۲۸/۰۰	۱۰/۹٥
S_3	۱۸/۸	۸/۹٥	S_{10}	۱۷/۰۰	٦/۸٤٦
S_4	۱۷/۸	۸/٤۷	S_{11}	۲۲/۰۰	۱۰/۰٤
S_5	۱٥/٦	۷/٤۲	S_{12}	۲۹/٦۰	۱٤/۰۹
S_6	۱۰/۸	٥/۱٤	S_{13}	۲٤/۳۸	۱۱/٤۰
S_7	۱٦/۸	۷/۷۰	S_{14}	۳٤/۸٦	۱٦/۳۰
اسید ٤٪	۰/۹	۰/٤۲	اسید ۷٪	۱/۹۰	۰/۹۰

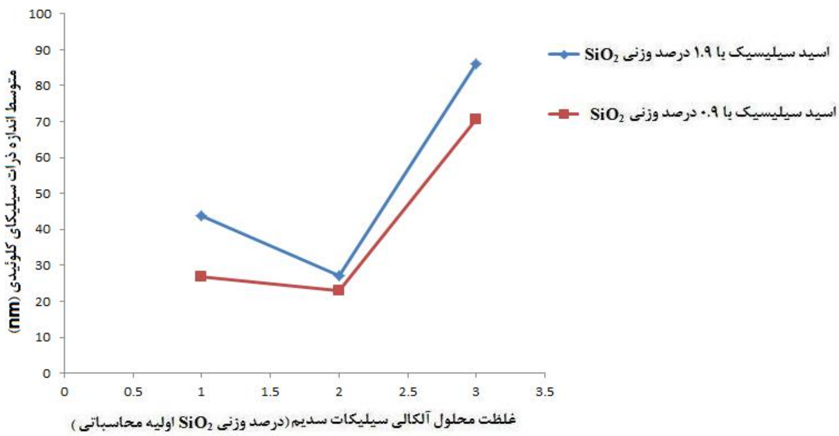
همان‌طور که در جدول (۲) دیده می‌شود، غلظت نمونه‌های کلوئیدی به غلظت محلول قلیایی سـیلیکات سدیم اولیّه، غلظت اسید سیلیسیک اولیّـه‌ی تیتـر شـده به‌درون محلول قلیایی، سرعت تیتراسیون اسـید، مقـدار اسید تیتـر شـده و دمـای واکـنش بسـتگی دارد. نتـایج حاصل برای نمونه‌های S_1 تا S_6 با شرایط کاملاً یکسان از نقطه نظر دمای واکنش، سـرعت تیتراسـیون اسـید و مقدار اسید تیتر شده با تغییر در غلظت اسید و محلـول قلیایی در تهیه‌ی سیلیکای کلوئیدی، نشان دادند کـه بـا افزایش غلظت اسید در تیتراسیون اولیّه، غلظت نمونه‌ی سُل نهایی افزایش می‌یابـد. افـزو بـر ایـن، بـا افـزایش غلظت محلول سیلیکات سدیم اولیّه (محلـول قلیـایی)، غلظت سُل سیلیکای نهایی نیز افزایش می‌یابـد. شـکل (۱) تأثیر افزایش غلظت اسید و سیلیکات سـدیم را در غلظت ترکیب نهایی سیلیکا نشان می‌دهد.

نتایج مربوط به نمونه‌های تهیه شده بـا تغییـر در عوامل واکنش، از جمله نـرخ تیتراسـیون اسـید، حجـم اسید سیلیسیک، افزایش غلظت اسـید سیلیسـیک تیتـر شده و غلظت محلول قلیایی سـیلیکات سـدیم، نشـان دادند که با افزایش غلظت هر یک از واکـنش‌دهنـده‌هـا (اعم از اسید سیلیسـیک و محلـول سـیلیکات سـدیم)، کاهش نرخ تیتراسیون اسید سیلیسیک و افـزایش اسـید سیلیسیک مصرفی و غلظت نمونـه‌ی کلوئیـدی نهـایی سیر افزایشی دارد. افزون بر این، مطابق با نتایج به‌دست آمده، غلظـت اسـید، نـرخ تیتراسـیون اسـید و غلظـت محلول بازی به‌ترتیب بـیش‌تـرین نقـش را در افـزایش غلظت محصول نهایی ایفا می‌کنند.

نتایج این تحقیق نشان دادند کـه انـدازه‌ی ذرات سیلیکای کلوئیدی به‌شدّت به غلظـت محلـول قلیـایی اولیّه در محلول اصلی، غلظت اسید سیلیسیک تیتر شده به درون محلول اولیه، سرعت تیتراسیون اسید و دمـای واکنش به درون محلول قلیایی وابسته اسـت. انـدازه‌ی متوسـط ذرات سـیلیکای کلوئیـدی بـرای تعـدادی از نمونه‌های سنتز شده در جدول (۳) آورده شده است.



شکل ۱ تغییرات غلظت سیلیکاهای کلوئیدی با تغییر غلظت اسید و محلول قلیایی در شرایط واکنشی یکسان



شکل ۲ تغییرات اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکاهای کلوئیدی با تغییر غلظت اسید و محلول قلیایی در شرایط واکنش یکسان.

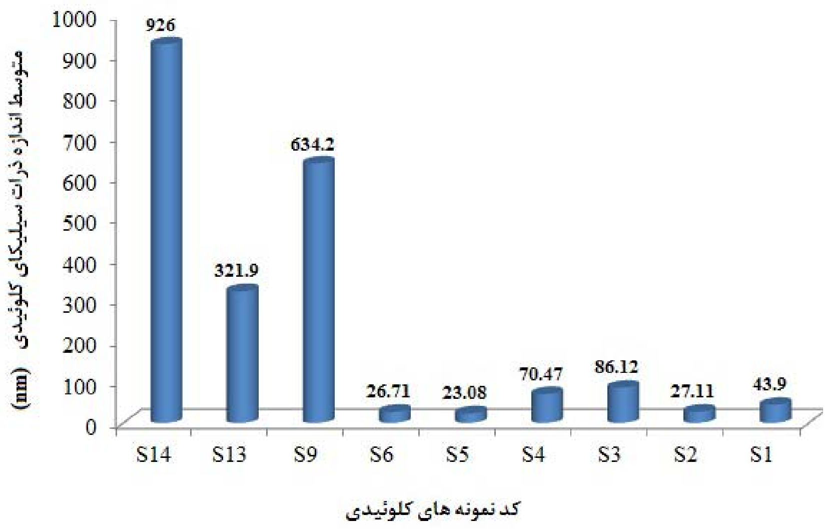
جدول ۳ اندازه‌ی متوسط ذرات سُل‌های سیلیکای تهیه شده.

نام نمونه	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_9	S_{13}	S_{14}
اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی(nm)	٤٣/٩٠	٢٧/١١	٨٦/١٢	٧٠/٤٧	٢٣/٠٨	٢٦/٧١	٦٣٤/٢٠	٣٢١/٩٠	٩٢٦/٠٠

برای بررسی بیش‌تر عوامل مؤثر، تغییرات اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی در دو نمونه با غلظت‌های متفاوتی از اسید سیلیسیک و محلول قلیایی و شرایط یکسان واکنشی، در شکل (۲) مقایسه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی با افزایش غلظت اسید سیلیسیک از ۰/۹ تا ۱/۹ در غلظت ثابتی از محلول قلیایی اولیّه، افزایش می‌یابد. دلیل رفتار را می‌توان کاهش سریع pH در نقطه‌ی برخورد قطره‌ی اولیّه با محلول قلیایی که موجب توده‌ای شدن دانه‌ها به‌علّت تغییر آنی pH حین تیتراسیون اسید می‌شود، عنوان کرد [12]. افزون بر این، میکروژل‌ها در این شرایط به‌جای

ذرات کلوئیدی تشکیل می‌شوند که در دیواره‌های بِشر حین تیتراسیون بر جای می‌مانند [12]. این میکروژل‌ها موجب افزایش رشد سطحی حین واکنش می‌شوند. این نیز خود عامل دیگری برای افزایش اندازه‌ی ذرات کلوئیدی حین واکنش است. همان‌طور که دیده می‌شود، اندازه‌ی ذرات سیلیکای کلوئیدی با افزایش مقدار اسید افزایش می‌یابد. از طرفی، واضح است که اندازه‌ی میانگین ذرات سیلیس کروی کلوئیدی با افزایش غلظت محلول قلیایی به بیش از ۲ درصد وزنی در مقدار غلظت ثابت اسید سیلیسیک (۰/۹ یا ۱/۹ درصد وزنی SiO_2)، ابتدا اندکی کاهش و سپس افزایش یافته است. کاهش اولیّه‌ی اندازه‌ی ذرات را می‌توان مطابق با تئوری برخورد، [14]، در تیتراسیون توجیه کرد. این تئوری بیان‌گر آن است که اندازه‌ی ذرات نهایی با کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌ها افزایش می‌یابد و نرخ تشکیل جوانه در این حالت از نرخ رشد جوانه بیش‌تر خواهد بود، ولی به‌نظر می‌رسد که با افزایش بیش‌تر غلظت محلول قلیایی تا مقادیر بالاتر از ۲ درصد وزنی، قدرت اتصالات یونی افزایش یافته است، زیرا ذرات سیلیکای کلوئیدی اولیّه به‌علّت اثر بارهای مخالف در محلول و کاهش ضخامت لایه‌ی الکتریکی دوتایی، به‌راحتی در تماس با یک‌دیگر قرار می‌گیرند. در این شرایط، نرخ رشد جوانه‌ی سیلیکا از نرخ تشکیل جوانه‌ی جدید بیش‌تر شده و این باعث افزایش اندازه‌ی ذرات سیلیکای کلوئیدی می‌شود.

از سوی دیگر، تشکیل سیلیکای کلوئیدی به‌شدّت به کسر وزنی ذرات سیلیکا در محلول و اندازه‌ی ذرات سیلیکای کلوئیدی وابسته است [15]. گزارش شده است، [15]، که محلول سیلیکای کلوئیدی با ذرات سیلیکای کوچک (کوچک‌تر از ۱۰ نانومتر) کاملاً شفاف و محلول‌های کلوئیدی با اندازه‌ی ذرات متوسط (بین ۱۰ و ۲۰ نانومتر) ظاهری شیری رنگ دارند، به‌گونه‌ای که تا حدودی قابلیّت عبور نور را از خود دارند. افزون بر ین، محلول‌های کلوئیدی با اندازه‌ی ذرات درشت (بزرگ‌تر از ۲۰ نانومتر) ظاهری کاملاً سفید رنگ و کدر دارند. تغییرات اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی با درصدهای مختلفی از محصول نهایی سیلیکای کلوئیدی به‌همراه کد نمونه‌های کلوئیدی، در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳ تغییرات اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی با درصدهای مختلفی از محصول نهایی سیلیکای کلوئیدی به‌همراه کد نمونه‌های کلوئیدی

جدول ٤ پتانسیل زِتای ذرات سیلیکای کلوئیدی.

نام نمونه	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_9	S_{13}	S_{14}
پتانسیل زِتای سیلیکای کلوئیدی (mv)	-۵۸/۷	-٤۵/۷	-۳٦/۵	-۳۷/۷	-۳۵/۵	-۵۰/۳	-۱۲/۷	-۱۱/٤	-۲/٦
pH	۹/۹۸	۱۰/۷۷	۱۰/۹٤	۱۱/۰۹	۱۱/۰۸	۱۰/٦۷	۸/۷٦	۸/۵۸	۸/۰۵

همان‌طورکه در شکل (۳) مشاهده می‌شود، اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی تا زمانی که غلظت سُل سیلیکا به ۱٦ درصد وزنی SiO_2 برسد (نمونه‌ی S_2)، تقریباً ثابت است. سپس در این نقطه، با افزایش بیش‌تر غلظت سُل تا مقادیر بالاتر از ۱٦ درصد وزنی SiO_2 برای سُل سیلیکا، اندازهی متوسط ذرات به‌صورت نمایی افزایش می‌یابد. علت این افزایش را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که پس از غلظت ۱٦ درصد وزنی SiO_2 در سُل، به‌نظر می‌رسد که بخش اعظم اسید سیلیسیک افزوده شده بر روی سطح ذرات جذب شده و تنها مقداری از اسید سیلیسیک می‌تواند به‌صورت همگن جوانه‌زنی کرده و جوانه‌های جدید را تشکیل دهد. این رفتار می‌تواند باعث افزایش اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکا در سُل شود. همان‌گونه که در شکل (۳) دیده می‌شود، با افزایش غلظت در نمونه‌ی کلوئیدی، اندازه‌ی متوسط ذرات افزایش قابل توجهی داشته و به‌مقادیر بالاتر از ۹۰۰ نانومتر نیز رسیده است. افزون بر این، مقایسه‌ی شرایط آزمون برای نمونه‌های S_9، S_{13} و S_{14} در جدول (۳) نشان می‌دهد که اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی با کاهش سرعت تیتراسیون افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی با سرعت کم تیتراسیون اسید سیلیسیک، بیش‌تر از این مقدار برای ذرات تشکیل شده با سرعت بالای تیتراسیون اسید است. این رفتار ممکن است ناشی از اختلاف زمانی بین سرعت رشد سطح و زمان تیتراسیون باشد. اگر سرعت تیتراسیون بیش‌تر از سرعت رشد سطح باشد، اسید سیلیسیک زمان کافی برای مصرف شدن بر روی سطح ذرات را نخواهد داشت و این، انباشتگی اسید سیلیسیک را به‌دنبال دارد و در نهایت، منجر به جوانه‌زنی همگن می‌شود. ذرات سیلیکای تشکیل شده در این شرایط ریز هستند. حال اگر سرعت تیتراسیون کم‌تر از سرعت رشد سطح باشد، زمان برای رشد سطح کافی است و به‌نظر می‌رسد که سازوکار غالب در این حالت برای تشکیل ذرات کلوئیدی، رشد سطح باشد.

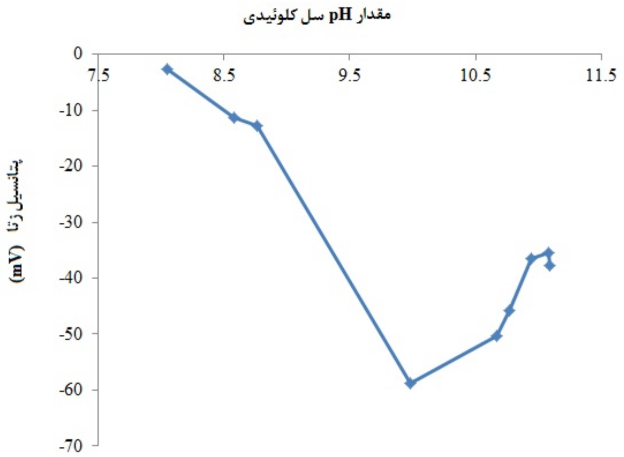
در مورد تأثیر دمای واکنش بر رشد ذرات سیلیکای کلوئیدی باید گفت که این تأثیر در دماهای زیر ۸۰ °C چشم‌گیر نیست، امّا نقش آن در دماهای بالاتر از ۱۰۰ °C نمایان می‌شود. با افزایش دمای واکنش، ذرات رشد کرده و اندازه‌ی متوسط ذرات کلوئیدی در محلول افزایش می‌یابد.

پتانسیل زِتا عامل دیگری بود که در این تحقیق مطالعه شد. مهم‌ترین عاملی که پتانسیل زِتا را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد، میزان pH محلول است. جدول (٤) تغییرات پتانسیل زِتا را با تغییر میزان pH محلول کلوئیدی نشان می‌دهد. در شکل (٤) نیز تغییرات پتانسیل زِتا بر حسب تغییرات pH به تصویر کشیده شده است. پتانسیل زِتا نشان‌دهنده‌ی پتانسیل الکتریکی ناحیه‌ی درونی لغزش یافته در اثر اعمال ولتاژ به محلول کلوئیدی و حرکت ذرات به‌دلیل حضور بارهای سطحی در لایه‌ی ثابت و بخشی از لایه‌ی نفوذی می‌باشد [16]. زمانی که پتانسیل زِتا به‌سمت صفر میل می‌کند، ذرات تمایل به تجمّع یا توده‌ای شدن پیدا می‌کنند [16].

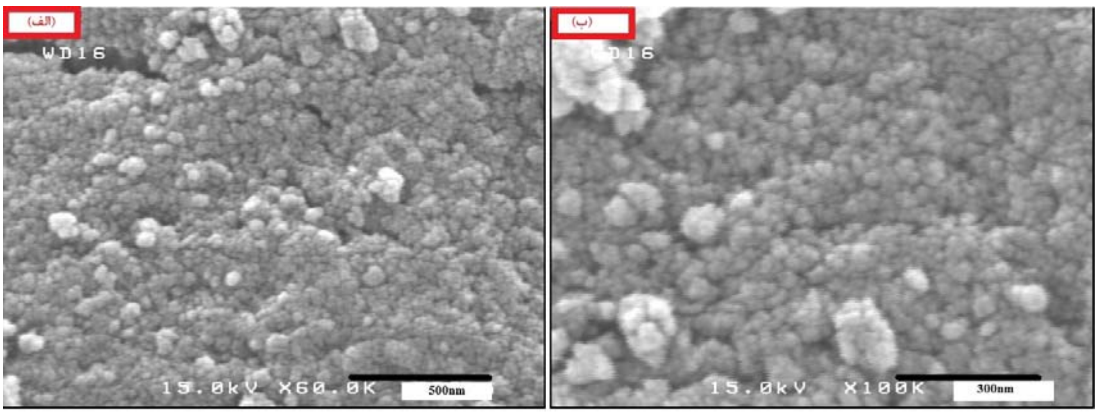
با مقایسه‌ی نتایج می‌توان گفت که اگر غلظت محلول قلیایی اولیّه افزایش یابد، ذرات تمایل بیش‌تری به جذب بارهای منفی پیدا می‌کنند و پتاسیل زِتا

به‌سمت مقادیر مثبت‌تر افزایش می‌یابد. به‌طور هم‌زمان، اگر غلظت اسید سیلیسیک افزایش یابد، نقطه‌ای می‌رسد که در آن بارها خنثی می‌شوند و افزایش بیش‌تر غلظت اسید سیلیسیک باعث ایجاد بارهای مثبت و نهایتاً، کاهش پتانسیل زِتای محلول می‌شود. در کل می‌توان گفت که نمودار پتانسیل زِتا بر حسب pH در مقادیر کم pH مثبت و در مقادیر زیاد pH منفی است. ذراتی با پتانسیل زِتای منفی‌تر از ۳۰- میلی‌ولت و یا مثبت‌تر از ۳۰ میلی‌ولت، ذرات پایداری محسوب می‌شوند. بنابراین، نتایج به‌دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهند که سُل‌های کلوئیدی تهیه شده در محدوده pH بین ۹ و ۱۱، سُل‌های پایداری هستند و با افزایش غلظت و کاهش pH تا مقدار حدود ۸ تا ۸/۵ وارد منطقه‌ی ناپایدار ۳۰mv/۳۰mv- می‌شوند و در این حالت، دارای پایداری کم‌تری در مقایسه با سُل‌هایی با غلظت کم‌تر SiO_2 هستند.

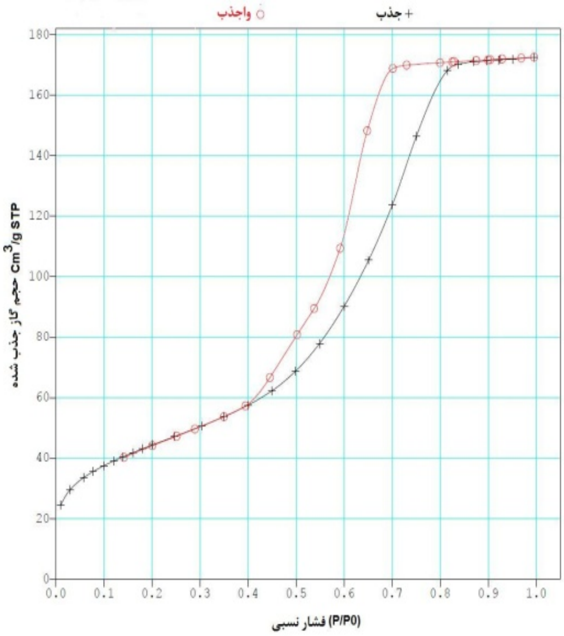
تصویرهای SEM از نمونه‌های کلوئیدی S_3 و S_6 به‌ترتیب حاوی ۱۸/۸ و ۱۰/۸ درصد وزنی SiO_2، در دو بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۵ (الف و ب) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها از ذرات کروی یکنواخت به قطرهای به‌ترتیب ۸٦/۱۲ و ۲٦/۷۱ نانومتر تشکیل شده‌اند.



شکل ٤ تغییرات پتانسیل زِتا بر حسب pH در محلول‌های کلوئیدی.



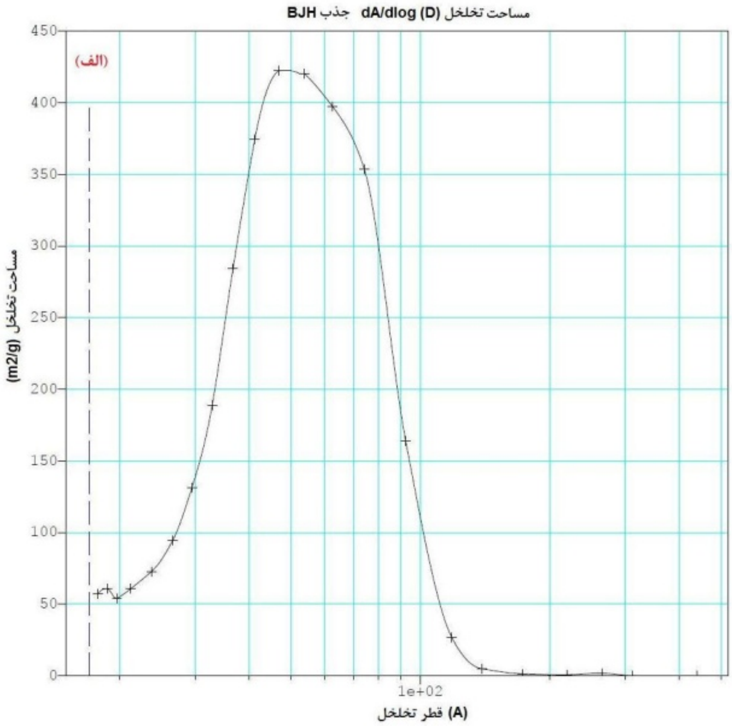
شکل ٥ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌های S_3 (الف) و S_6 (ب) با غلظت‌های ۱۸/۸ و ۱۰/۸ درصد وزنی SiO_2 در بزرگنمایی‌های به‌ترتیب ٦۰۰۰۰ و ۱۰۰۰۰۰ برابر.



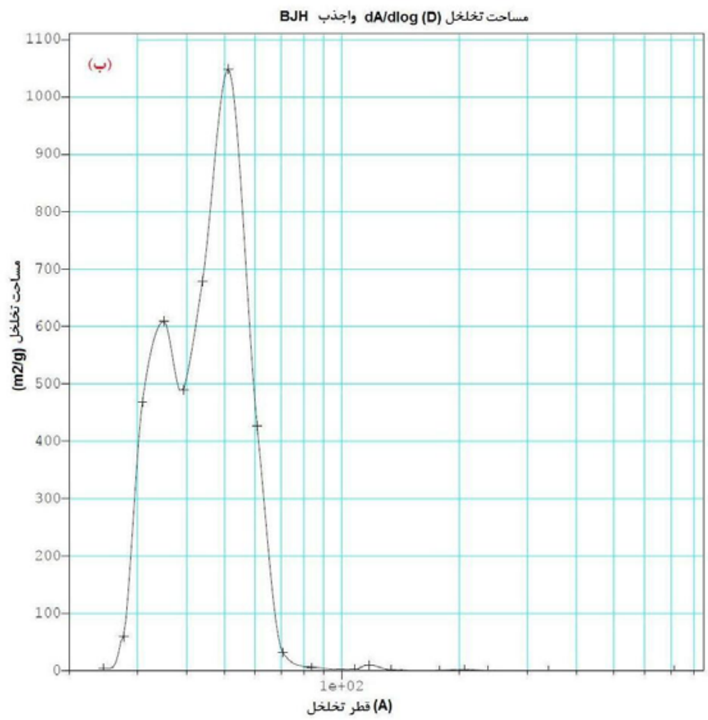
شکل ٦ منحنی همدمای جذب و واجذب نیتروژن در نمونه‌ی S_6 در دمای ۷۷ K.

نمونه‌ی S_6 با اندازه‌ی متوسط ذرات ۲٦/۷۱ نانومتر و پتانسیل زِتای ۵۰/۳- میلی‌ولت، به‌عنوان نمونه‌ی بهینه و پایدار برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد. شکل (٦) منحنی همدمای جذب و واجذب نیتروژن مربوط به این ترکیب را تحت گاز خنثای نیتروژن در دمای ۷۷ K بر اساس فشار نسبی گاز (نسبت فشار کاربردی به فشار اشباع گاز) نشان می‌دهد. منحنی همدمای جذب گاز نیتروژن در این نمونه دقیقاً از نوع V می‌باشد که بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک، [17]، ریز متخلخل بودن ترکیب تأیید می‌شود. تغییرات در این نمودار از فشار کم شروع می‌شود. در فشار کمینه‌ی خاصی، حفره‌های کوچک با نیتروژن مایع پر می‌شوند. زمانی که فشار افزایش می‌یابد، حفره‌های بزرگ‌تر پر می‌شوند و نزدیک به ناحیه‌ی اشباع، همهی حفره‌ها پر میشوند.

حجم کل حفره‌ها در منطقه‌ی جذب با مقدار گاز جذب شده نزدیک به ناحیه‌ی اشباع اندازه‌گیری می‌شود. افزون بر این، حجم حفره‌ها در منطقه‌ی واجذب زمانی که فشار از فشار اشباع کاهش می‌یابد، اندازه‌گیری می‌شود. افزایش خطی حجم جذب شده‌ی گاز در فشارهای کم با یک مرحله افزایش در میزان نیتروژن را می‌توان در محدوده فشار نسبی $۰/٤<P/P_0<۰/۸$ دنبال کرد، و این به‌علّت تغلیظ کاپیلاری در داخل ریزحفره‌هاست. نمودار BJH (Barret-Joyer-Halenda) جذب و واجذب مربوط به نمونه‌ی S_6 نیز در شکل (۷) (الف و ب) نشان می‌دهد که ترکیب ساختار ریزحفره دارد، زیرا پیک اصلی با شدّت بالا در نمودار جذب BJH که نشان‌دهنده‌ی توزیع اندازه‌ی حفرات (PSD) است، در محدوده‌ی ریزتخلخل (بین ۲ تا ۵۰nm) قرار دارد. وجود پیک اصلی در محدوده‌ی ریزتخلخل موجب شده است که اندازه‌ی میانگین حفره‌ها ۵۵/۹۸ آنگستروم باشد. نمودار واجذب BJH برای این نمونه نشان‌دهنده‌ی دو پیک اصلی در ۲۰ و ٤۵ آنگستروم است. حلقه‌ی پس‌ماند جزئی در منحنی همدمای جذب و واجذب نشان می‌دهد که بخش اعظم حفره‌ها در محدوده‌ی ریز می‌باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۷ نمودار BJH؛ (الف): جذب و (ب): واجذب نیتروژن برای محاسبه‌ی توزیع اندازه‌ی حفره.

جدول ۵ عوامل ساختاری نمونه‌ی کلوئیدی S_6 اندازه‌گیری شده بر اساس نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن.

نام نمونه	قطر متوسط حفره‌ها	سطح ویژه‌ی BET	سطح ویژه‌ی لانگ‌مویر	حجم حفره‌ها
S_6	۵/۵۹nm	۱۶۱/۰۸ m^2/g	۲۳۶/۴۰ m^2/g	۰/۲۸ cm^2/g

جدول (۵) اطلاعات مربوط به قطر متوسط حفره‌ها، سطح ویژه‌ی BET، سطح ویژه‌ی لانگ‌مویر و حجم کل حفره‌ها را برای نمونه‌ی کلوئیدی S_6 نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر عواملی نظیر غلظت اسید سیلیسیک، غلظت محلول بازی سیلیکات سدیم، دمای واکنش و نرخ افزودن اسید بر روی غلظت و اندازه‌ی ذرات سیلیکای کلوئیدی سنتز شده بررسی شده است. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت هر یک از واکنش‌دهنده‌ها (اعم از اسید سیلیسیک و محلول سیلیکات سدیم)، کاهش نرخ تیتراسیون اسید سیلیسیک و افزایش اسید سیلیسیک مصرفی و غلظت نمونه‌ی کلوئیدی نهایی سیر افزایشی دارد. اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکای کلوئیدی با افزایش غلظت اسید سیلیسیک، افزایش دمای واکنش، کاهش سرعت تیتراسیون اسید سیلیسیک در غلظت ثابتی از محلول قلیایی اولیّه افزایش یافت. افزون بر این، در غلظت ثابتی از اسید سیلیسیک و با ثابت در نظر گرفتن سایر عوامل، اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیکایی با افزایش غلظت محلول بازی سیلیکات سدیم ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. نتایج نشان دادند که اندازه‌ی متوسط ذرات با افزایش غلظت محلول کلوئیدی افزایش و با کاهش آن کاهش می‌یابد. نمونه‌ی حاوی ۱۸/۸ درصد وزنی SiO_2 و با پتانسیل زِتای ۵۰/۳۸- میلی‌ولت و مدّت زمان پایداری مناسب و pH در محدوده‌ی ۹/۵ تا ۱۱، از بین نمونه‌های سنتز شده به‌عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب شد. نتایج نشان‌دهنده‌ی سطح ویژه‌ی بالا و برابر با ۱۶۰ m^2/g برای نمونه‌ی فوق‌الذکر بودند.

تقدیر و تشکّر

در پایان، از پژوهشگاه صنعت نفت ایران و ریاست محترم پژوهشکده‌ی نانو، جناب آقای دکتر علیمراد رشیدی، به‌خاطر تأمین بخشی از هزینه‌های انجام این تحقیق تقدیر و تشکّر می‌شود.

مراجع

1. Balland, B., Glachant, A., "Chapter 1 Silica, silicon nitride and oxynitride thin films: An overview of fabrication techniques, properties and applications, in Instabilities in Silicon Devices", North-Holland, pp. 3-14 (1999).
2. Li, Z., Barnes, J. C. , Bosoy, A., Fraser Stoddart, J., and Zink, J. I.," Mesoporous Silica Nanoparticles in Biomedical Applications", Chem. Soc. Rev., Vol 41, P.P. 2590-2605 (2012).
3. Rahman, I. A., and Padavettan, V., "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review",

Journal of Nanomaterials, P.P. 1-15, (2012) doi:10.1155/2012/132424.

4. Jeffrey Brinker, C. , W.S, G., "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, P.P. 1-15 (1990).
5. Stober, W., Fink, A. , and Bohn, E., "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 26(1), P.P. 62-69 (1968).
6. Chen, S.-L., Peng, D., Guang-Hua,Y., Jiu-Jin, Y., "Characteristic Aspects of Formation of New Particles during the Growth of Monosize Silica Seeds". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol: 180, P.P. 237-241 (1996).
7. Coenen, S. and Kruif de C.G., "Synthesis and growth of colloidal silica particles".,*Journal of Colloid and Interface Science*, Vol: 124 (1), P.P. 104-110 (1988).
8. Yoshida, A., "Silica Nucleation, Polymerization, and Growth Preparation of Monodispersed Sols, in The Colloid Chemistry of Silica", American Chemical Society, P.P. 51-66 (1994).
9. Leksomboon, A. & Jongsomjit, B., "Synthesis of Spherical Silica by Sol-Gel Method and Its Application as Catalyst Support", AJCHE, Vol., 2(10), P.P. 25 – 30 (2010).
10. Tsai, M. S., Huang, P.Y., Wu, W.C., "The study of formation process of colloidal silica", Vol 40, P.P. 1609–1616, (2005).
11. Lange, K.R. and Spencer, R.W., "Mechanism of activated silica sol formation. Environmental Science & Technology", Vol., 2(3), P.P. 212-216 (1968).
12. Karami, A.V., Abedi, G. R., Fattahi, M., "Preparation and Characterization of Colloidal Silica in Alkaline and Constant Range of pH", *Iran. J. Chem. Chem.* Eng., Vol:27(4), P.P. 65-70 (2008).
13. Nakayama K., Nishida H., Wakamiya Y., "Nodular Silica Soland Method of Producing the Same", Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd, Kawasaki-shi (JP): US. P.P.1-21 (2010).
14. Thomas, D.N., Judd S.J., and Fawcett, N., "Flocculation modelling: a review", Water Research, Vol: 33(7), P.P. 1579-1592 (1999).
15. Bergna H. E., Roberts, W. O., "Colloidal Silica: Fundamentals and Applications", CRC Press., P.P. 944 (2005).
16. "Zeta Potential Analysis of Nanoparticles", Nanocomposix, Vol., 1.1 (2012).
17. Li, K., "Ceramic Membranes for Separation and Reaction", ed. I.C. London., John Wiley & Sons (2007).